

10/511 554

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

Rec'd PCT/PTO 18 APR 2005

Rec'd PCT/PTO 18 APR 2005

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087113 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/50

Mühlheim/Ruhr (DE). SARTORI, Peter [DE/DE]; Zur Ludwigshöhe 28, 86919 Utting (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02739

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2003 (17.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 998.5 18. April 2002 (18.04.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WELZ-BIERMANN, Urs [DE/DE]; Rebenstrasse 103, 64646 Heppenheim (DE). IGNATYEV, Nikolai [UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg (DE). WEIDEN, Michael [DE/DE]; Langgaesserweg 48, 64285 Darmstadt (DE). SCHMIDT, Michael [DE/DE]; Weinbergstrasse 41, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). HEIDER, Udo [DE/GB]; 4 Wintwerth Grange, Winchester S022 4HZ (GB). MILLER, Alexej [DE/DE]; Prinzenstrasse 35, 46058 Duisburg (DE). WILLNER, Helge [DE/DE]; Föhrenkamp 3, 45481

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/087113 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PERFLUOROALKYL PHOSPHINES AND THE USE THEREOF AS PERFLUOROALKYLATING REACTANTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PERFLUORALKYLPHOSPHINEN UND DEREN VERWENDUNG ALS PERFLUORALKYLIERUNGSREAGENZILIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing perfluoroalkyl phosphines, comprising at least one step in which at least one fluoro(perfluoroalkyl)phosphorane is reacted with at least one hydride ion donator, and the use of tris(perfluoroalkyl)phosphines as perfluoroalkylating reactants.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen umfassend zumindest die Umsetzung wenigstens eines Fluor(perfluorakyl)phosphorans mit wenigstens einem Hydrid-Ionen-Donator sowie die Verwendung von Tris(perfluorakyl)phosphinen als Perfluoraklylierungsreagenzien.

Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen und deren Verwendung als Perfluoralkylierungsreagenzien

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen umfassend zumindest die Umsetzung wenigstens eines Fluor(perfluoralkyl)phosphorans mit wenigstens einem Hydrid-Ionen-Donator sowie die Verwendung von Perfluoralkylphosphinen als Perfluoralkylierungsreagenzien.

10 Perfluoralkylphosphine sind an sich bekannt. Nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren werden einige Verbindungen durch Reduktion entsprechender Difluortris(perfluoralkyl)phosphorane mit $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ gewonnen (J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, Nr. 11 (1995), Seiten 1334-1337). Nachteilig bei diesem Verfahren ist insbesondere die sehr
15 geringe Ausbeute der Perfluoralkylphosphine sowie die relativ aufwendige Herstellung des Reduktionsmittels $\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die einfache und
20 kostengünstige Herstellung von Perfluoralkylphosphinen in guten Ausbeuten ermöglicht. Vorzugsweise sollen die Perfluoralkylphosphine in hoher Reinheit erhalten werden.

25 Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen gelöst, welches zumindest die Umsetzung wenigstens eines Fluor(perfluoralkyl)phosphorans mit wenigstens einem Hydrid-Ionen-Donator umfaßt.

Die Herstellung der Fluor(perfluoralkyl)phosphorane kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

5 Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt, wie in V.Ya. Semenii et al., Zh. Obshch.Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720; N. Igantiev, P. Sartori, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), Seiten 57-61 sowie der WO 00/21969 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der
10 Offenbarung.

Erfindungsgemäß können ein oder mehrere Hydrid-Ionen-Donatoren, d.h. Verbindungen, die in Lage sind, ein oder mehrere Hydrid-Ionen (H^-) abzugeben, jeweils einzeln oder in Kombination zum Einsatz kommen,
15 wobei der Einsatz jeweils nur eines Hydrid-Ionen-Donators bevorzugt ist.

Vorzugsweise ist der Hydrid-Ionen-Donator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrosilanen, Alkylhydrosilanen, Metallhydriden, Borhydriden und Hydroboraten.

20 Sofern als Hydrid-Ionen-Donator ein Alkylhydrosilan in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, ist dies bevorzugt Triethylsilan oder Tripropylsilan.

25 Kommt als Hydrid-Ionen-Donator ein Borhydrid in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz, ist dies bevorzugt Natriumborhydrid.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird wenigstens eine Fluor(perfluoralkyl)phosphoranverbindung der allgemeinen Formel I



mit $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$ und m jeweils gleich 1, 2 oder 3 gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt.

10

Besonders bevorzugte Fluor(perfluoralkyl)phosphoranverbindungen können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran und Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran, Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

15

Die Umsetzung wenigstens einer Fluor(perfluoralkyl)phosphoranverbindung kann sowohl in einem geeigneten Reaktionsmedium als auch ohne Gegenwart eines Reaktionsmediums durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Reaktionsmedium, da hierdurch die Umweltbilanz des Verfahrens verbessert und die Kosten reduziert werden.

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Hydrid-Ionen-Donatoren werden vorzugsweise im Überschuß, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Fluor(perfluoralkyl)phosphoran, eingesetzt, um eine vollständige Umsetzung zu den gewünschten Perfluoralkylphosphinen zu gewährleisten. Ebenfalls bevorzugt können

25
30

die Hydrid-Ionen-Donatoren äquimolar, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Fluor(perfluoralkyl)phosphoran, eingesetzt werden.

5

Die Temperatur während der Umsetzung sowie deren Dauer können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise in Abhängigkeit voneinander sowie in Abhängigkeit von dem eingesetzten Fluor(perfluoralkyl)phosphoran und den jeweils gewählten Ansatzgrößen über einen weiten Bereich variieren. Die jeweils optimale Wahl der Parameter kann vom Fachmann durch einfache Vorversuche ermittelt werden.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird während der Umsetzung des Fluor(perfluoralkyl)phosphorans unter Rückfluß erhitzt.

15

Die Dauer der Umsetzung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Stunden. Sofern Triethylsilan als Hydrid-Ionen-Donator verwendet wird, beträgt die Dauer besonders bevorzugt 3 bis 15 Stunden, für Natriumborhydrid besonders bevorzugt 1 bis 3 Stunden.

20

An die Herstellung eines oder mehrerer Perfluoralkylphosphine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sich, falls erforderlich, eine Reinigung dieser Verbindungen nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden anschließen.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die hergestellten Perfluoralkylphosphine durch ein- oder mehrfache Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck und/oder ggf. unter Inertgasatmosphäre gereinigt und ggf. isoliert werden.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen ermöglicht die kostengünstige Herstellung dieser Verbindungen in großer Ausbeute und in hohen Reinheiten. Es zeichnet sich ferner dadurch aus, daß die zum Einsatz kommenden Hydrid-Ionen-Donatoren käuflich erhältliche, kostengünstige Verbindungen darstellen, die auch im großtechnischen Maßstab problemlos gehandhabt werden können. Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Fluor(perfluoralkyl)phosphorane können durch elektrochemische Fluorierung ebenfalls kostengünstig hergestellt werden.

10

Vorteilhaft ist weiterhin, daß das erfindungsgemäße Verfahren lösungsmittelfrei durchgeführt werden kann, was die Herstellungskosten der Perfluoralkylphosphine weiter senkt und die Umweltbilanz des erfindungsgemäßen Verfahrens verbessert.

15

Überraschenderweise wurde auch gefunden, daß sich Tris(perfluoralkyl)phosphine zur Perfluoralkylierung chemischer Substrate eignen.

20

Die Perfluoralkylierung stellt ein wichtiges Verfahren zur Herstellung von Fluor-haltigen Verbindungen, insbesondere Organofluorverbindungen dar. Als Perfluoralkylierungsreagenzien werden üblicherweise Perfluoralkylhalogenide, insbesondere Perfluoralkyliodide eingesetzt, die als Quelle von Perfluoralkylradikalen fungieren ("Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications." Edited by R.E. Banks, Plenum Press, New York 1994; G.G. Furin, "Some new aspects in the application of perfluoralkyl halides in the synthesis of fluorine-containing organic compounds" (Review), Russ.Chem.Rev. (English

25

30

Translation), 69, Nr. 6 (2000), Seiten 491-522; N.O. Brace, "Syntheses with perfluoralkyl iodides. A review, Part III.", J. of Fluorine Chem., 108 (2001), Seiten 147-175; N.O. Brace, "Syntheses with perfluoralkyliodides. Part II.", J. of Fluorine Chem. 96 (1999), Seiten 101-127; N.O. Brace, "Syntheses with perfluoralkyl radicals from perfluoralkyl iodides. A rapid survey of synthetic possibilities with emphasis on practical applications. Part one: alkenes, alkynes and allylic compounds", J. of Fluorine Chem., 96 (1999), Seiten 1-25; V.N. Boiko, "Ion-radical perfluoralkylation. Part II.", J. of Fluorine Chem., 69 (1994), Seiten 207-212).

Darüber hinaus werden Perfluoralkylhalogenide zur Herstellung von Perfluoralkyl-, insbesondere Trifluormethyl-Gruppen enthaltenden Organometallverbindungen eingesetzt, die ihrerseits zur Einführung von Perfluoralkylgruppen in organische Moleküle eingesetzt werden können (D.J. Burton, "Fluorinated organometallics: perfluoralkyl and functionalised perfluoralkyl organometallic reagents in organic synthesis", Tetrahedron, 48, Nr. 2 (1992), Seiten 189-275).

Des weiteren wurde das Reagenz TMSCF_3 zur nucleophilen Trifluormethylierung entwickelt (G.K. Surya Prakash, "Nucleophilic trifluormethylation tamed", J. of Fluorine Chem., 112 (2001), Seiten 123-131). Durch die Reaktion von langkettigen Perfluoralkyliodiden mit Tetrakis(dimethylamino)ethylen in Gegenwart von Chlortrimethylsilan wurde dieses Verfahren der nucleophilen Perfluoralkylierung auf weitere organische und anorganische Substrate ausgedehnt (V.A. Petrov, Tetrahedron Letters, 42 (2001), Seiten 3267-3269).

Die vorstehend angegebenen Verfahren zu Perfluoralkylierung haben jedoch den Nachteil, daß die entsprechenden Perfluoralkylhalogenide entweder sehr teuer sind, oder deren Nutzung, wie beispielsweise im

Falle der Verbindung CF_3Br , nach dem Montreal Protokoll nur sehr eingeschränkt gestattet ist.

- 5 Diese Nachteile führten zu der Entwicklung neuer Perfluoralkylierungsreagenzien, wie sie in J.R. Desmurs et al., 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, Germany, 1998, Abstracts A23 and A24 beschrieben sind. Die Herstellung dieser Reagenzien gelingt allerdings nur unter Verwendung von CF_3H , einer
- 10 hochflüchtigen und schwer handhabbaren Verbindung. Ferner wurden weitere stabile Perfluoralkylierungsreagenzien zur nucleophilen Triluormethylierung entwickelt, wobei zur Synthese dieser Reagenzien vom Methylhemiketal des Fluorals ausgegangen wird, welches zuvor in einem relativ aufwendigen Prozeß hergestellt werden muß. Außerdem ist die Anwendung dieser Reagenzien auf die Trifluormethylierung
- 15 beschränkt (G.Blond et al., Tetrahedron Letters, 42 (2001), Seiten 2437-2475; T. Billard et al., Eur. J. Org. Chem., 2001, Seiten 1467-1471; T. Billard et al. Tetrahedron Letters, 41 (2000), Seiten 8777-8780; G. Blond et al., J. Org. Chem., 66, Nr. 14 (2001), Seiten 4826-4830).
- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung wenigstens eines Tris(perfluoralkyl)phosphins, zur Perfluoralkylierung von chemischen Substraten.
- 25 Zur Perfluoralkylierung von chemischen Substraten mit Perfluoralkylphosphinen ist es erforderlich, das zu perfluoralkylierende Substrat entweder vor oder während der Umsetzung mit dem jeweiligen Perfluoralkylphosphin mit wenigstens einer Base zu behandeln. Bevorzugt erfolgt die Perfluoralkylierung des chemischen Substrates mit wenigstens einem Perfluoralkylphosphin in Gegenwart wenigstens einer
- 30 Base.

Bevorzugt kommen hierfür starke Basen, wie beispielsweise Kalium tert-Butylat, n-Butyllithium und/oder ein Grignard-Reagenz in Betracht.

5 Vorzugsweise wird die Perfluoralkylierung in einem geeigneten, ggf. nach üblichen Verfahren getrocknetem Reaktionsmedium, wie beispielsweise cyclischen oder aliphatischen Ether, insbesondere Tetrahydrofuran oder Diethylether, durchgeführt.

10 Als chemische Substrate kommen bevorzugt organische Verbindungen, insbesondere dreifach koordinierte Organborverbindungen sowie Carbonyl-Gruppen aufweisende organische Verbindungen in Betracht.

15 Als Organoborverbindungen kommen bevorzugt Tris-(C₁₋₃)-Alkylborate, besonders bevorzugt Trimethylborat zum Einsatz.

Bevorzugte Carbonylgruppen-aufweisende Verbindungen sind ggf. substituierte Diarylketonverbindungen, insbesondere Benzophenon.

20 Vorzugsweise kann die Perfluoralkylierung chemischer Substrate mit Perfluoralkylphosphinen unter Inertgasatmosphäre, wie z.B. Argon oder Stickstoff, durchgeführt werden.

25 Die Verwendung von Tris(perfluoralkyl)phosphinen als Perfluoralkylierungsreagenzien ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil diese Verbindungen, im Gegensatz zu vielen anderen Perfluoralkylierungsreagenzien, stabile Verbindungen darstellen, was ihre einfache, sichere Handhabung ermöglicht.

30

Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker Avance 300 NMR Spektrometers mit folgenden Frequenzen aufgenommen:

5 300,1 MHz für ^1H
 282,4 MHz für ^{19}F und
 96,3 MHz für ^{11}B .

Die Massenspektren wurden mit einem Gerät vom Typ AMD 604 gemessen.

10

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

15

20

25

30

Beispiele

Beispiel 1a:

5 Herstellung von Tris(pentafluorethyl)phosphin

In einem FEP(Fluorethylenpolymer)-Kolben wurden 56,0 g (131,4 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran und 38,0 g (326,8 mmol) Triethylsilan unter heftigem Rühren für 12 Stunden bei einer
10 Badtemperatur von 110 °C am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Normaldruck unter einer Inertgasatmosphäre destilliert und 48,0 g der Fraktion mit einem Siedebereich von 81-85 °C aufgefangen. Diese Fraktion wurde anschließend auf -20°C abgekühlt und die untere Phase (gewünschtes Produkt) abgetrennt. Es wurden 42,2
15 g von nahezu reinem Tris(pentafluorethyl)phosphin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 82,8 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{19}F -, ^{31}P - und ^1H -NMR-
20 Spektroskopie sowie durch Massenspektroskopie charakterisiert:

^{19}F NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , interne Referenz CCl_3F)

25 -82,4 dt (CF_3); -106,5 dq (CF_2); $J^2_{\text{P,F}} = 49,3$ Hz; $J^3_{\text{P,F}} = 15,8$ Hz; $J^3_{\text{F,F}} = 3,1$ Hz

^{31}P NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4)

30 13,3 sep of dec

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, Nr. 11 (1995), Seiten 1334-1337 bekannten Werten.

5 **Hochauflösendes Massenspektrum:**

Berechnet (M⁺): 387,949812

Gefunden (M⁺): 387,949842

Beispiel 1b:

10

Herstellung von Tris(pentafluorethyl)phosphin

15

In einem Glaskolben wurden 230,0 g (0,54 mol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran und 41,2 g (1,089 mol) Natriumborhydrid unter heftigem Rühren für 3 Stunden bei einer Badtemperatur von ca. 110 °C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck (2 KPa) destilliert und zwei Fraktionen des Produkts in Kühlfallen mit einer Temperatur von -78°C bzw. - 195 °C aufgefangen.

20

Zur weiteren Reinigung wurden die vereinigten Produkte von beiden Fällern bei Normaldruck unter Inertgas-Atmosphäre destilliert, wobei die Fraktion im Siedebereich 85-87 °C aufgefangen wurde. Es wurden 194,0 g reines Tris(pentafluorethyl)phosphin erhalten. Die Ausbeute betrug 93 %, bezogen auf die Menge an eingesetztem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

25

Das so erhaltene Produkt wurde mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen denen aus Beispiel 1a.

30

Beispiel 2:**Herstellung von Tris(n-nonafluorbutyl)phosphin**

5 In einem FEP-Kolben wurden 19,7 g (27,13 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran und 10,0 g (86,0 mmol) Triethylsilan unter heftigem Rühren für 15 Stunden bei einer Badtemperatur von ca. 140 °C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck (1,73 kPa) destilliert und die Fraktion mit einem
10 Siedepunkt von 87 °C aufgefangen. Es wurden 15,0 g der klaren, farblosen Flüssigkeit von Tris(n-nonafluorbutyl)phosphin erhalten. Die Ausbeute betrug 80,3 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

15 Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

^{19}F NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , interne Referenz CCl_3F)

20 -81,4 t (CF_3); -102,2 dm (CF_2); -118,9 dm (CF_2); -126,3 m (CF_2); $J^2_{\text{P,F}} = 37,7 \text{ Hz}$; $J^3_{\text{P,F}} = 35,2 \text{ Hz}$; $J^4_{\text{F,F}} = 9,6 \text{ Hz}$

^{31}P NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4)

25 23,3 m

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von J.J. Kampa et al., Angew. Chem., 107, Nr. 11 (1995), Seiten 1334-1337 bekannten Werten.

30

Beispiel 3:**5 Herstellung von Bis(n-nonafluorbutyl)phosphin**

In einem FEP-Kolben wurden 4,6 g (8,7 mmol) Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran und 4,32 g (27,3 mmol) Tripropylsilan unter heftigem Rühren für 3 Stunden bei einer Badtemperatur von ca. 70 °C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei Normaldruck und unter Inertgas-Atmosphäre destilliert und die Fraktion im Siedebereich von 130-135 °C aufgefangen. Es wurden 3,0 g der klaren, farblosen Flüssigkeit von Bis(n-nonafluorbutyl)phosphin erhalten. Die Ausbeute betrug 73,3 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Spektren wurden für die reine Flüssigkeit unter Verwendung einer FEP-Röhre mit einem Acetonitril- D_3 Film als externer "lock" und CCl_3F oder 85 % H_3PO_4 in D_2O als externe Referenz gemessen.

^{19}F NMR Spektrum; δ , ppm:

-81,6 m (CF_3); -120,2 m (CF_2); -121,1 m (CF_2); -126,0 m (CF_2)

^{31}P NMR Spektrum; δ , ppm:

140,0 dm; $J_{\text{P,H}}^1 = 1025 \text{ Hz}$

Beispiel 4:**Perfluoralkylierung von Benzophenon**

5 5,81 g (14,97 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphin wurden unter Inertgas-
Atmosphäre zu einer Lösung von 1,68 g (14,97 mmol) Kalium-tert.-Butylat
und 2,72 (14,93 mmol) Benzophenon in 20 cm³ getrocknetem
Tetrahydrofuran unter Kühlung mit einem Wasserbad so zugegeben, daß
die Temperatur des Reaktionsgemisches bei ca. 20 °C lag. Anschließend
10 wurde die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur
nachgerührt, mit 20 cm³ einer 0,1 N Lösung von HCl versetzt und zweimal
mit jeweils 75 cm³ Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte
wurden dreimal mit jeweils 20 cm³ Wasser gewaschen und über
wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde
15 anschließend abdestilliert und das gewünschte Produkt aus n-Hexan
auskristallisiert. Es wurden 2,8 g
2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol mit einem Schmelzpunkt im
Bereich von 82-83 °C erhalten.
Die Ausbeute betrug 62 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an
20 Benzophenon.

Das so erhaltene Produkt wurde mittels ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektroskopie
sowie durch hochauflösende Massenspektroskopie und
Elementaranalyse charakterisiert:

25

¹⁹F NMR Spektrum; δ, ppm:
(Lösungsmittel CDCl₃, interne Referenz CCl₃F)
-77,6 s (CF₃); -116,9 m (CF₂)

30

¹H-NMR Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , Referenz TMS)

7,53-7,67 m (2H), 7,30-7,47 m (3H), 2,85 br.s (OH)

5

Der Schmelzpunkt sowie die gefundenen chemischen Verschiebungen stimmen mit den aus der Veröffentlichung von L.S. Chen et al., J. of Fluorine Chem., 20 (1982), Seiten 341-348 bekannten Werten überein.

Hochauflösendes Massenspektrum:

Berechnet (M⁺): 302,073006

10

Gefunden (M⁺): 302,073115

Elementaranalyse:

Gefunden; C 59,67 %; H 3,62 %

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{F}_5$: C 59,61%; H 3,67 %

15

Beispiel 5:

Kaliumpentafluorethyltrifluorborat $(\text{C}_2\text{F}_5)\text{BF}_3\text{K}$

20

a)

25

9,78 g (25,21 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphin wurden langsam unter Inertgas-Atmosphäre zu einer gerührten Lösung von 30 mmol n-Butyllithium (15 cm³ einer 2 M Lösung in Cyclohexan) in 70 cm³ getrocknetem Diethylether unter Kühlung so zugegeben, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches bei ca. - 60 °C lag.

Anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten bei - 55 °C nachgerührt und eine Lösung von 3,31 g (31,85 mmol) Trimethylborat $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ in 5 cm³ getrocknetem Diethylether zugegeben.

30

Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gebracht und mit 30 cm³ Flusssäure (48 %ige wäßrige Lösung) versetzt und anschließend weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß daran wurden 10,0 g (128 mmol) Kaliumhydrogendifluorid
5 zugegeben und weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Rühren über festem Kaliumcarbonat neutralisiert und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend abdestilliert und der so erhaltene Rückstand in einer möglichst geringen Menge
10 Tetrahydrofuran gelöst. Durch Zugabe von Chloroform wurde dann ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und getrocknet wurde. Es wurden 3,30 g Kaliumpentafluorethyltrifluorborat in Form eines weißen Feststoffes erhalten. Die Ausbeute betrug 58 %, bezogen auf das eingesetzte Tris(pentafluorethyl)phosphin.

15 Das so erhaltene Produkt wurde mittels ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

¹¹B-NMR Spektrum; δ , ppm:
20 (Lösungsmittel Aceton-D6, externe Referenz BF₃ O(C₂H₅)₂):
0,2 tq; J¹_{B,F} = 41,0 Hz; J²_{B,F} = 20,0 Hz

¹⁹F NMR Spektrum; δ , ppm:
(Lösungsmittel Aceton-D6, interne Referenz CCl₃F)
25 -83,3 q (CF₃); -136,2 q, (CF₂); -153,5 q (BF₃); J¹_{B,F} = 41,2 Hz; J²_{B,F} = 19,9 Hz; J⁴_{F,F} = 4,9 Hz.

Elementaranalyse:
Gefunden: C 10,56 %
30 Berechnet (für (C₂F₅)BF₃K): C 10,63 %

b)

Kaliumpentafluorethyltrifluorborat ($\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3\text{K}$)

- 5 20,81 g (53,63 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphin wurden unter Inertgasatmosphäre langsam zu einer gerührten Lösung von 60 mmol Methylmagnesiumchlorid (20 cm^3 einer 3 M Lösung in Tetrahydrofuran) in 100 cm^3 getrocknetem Tetrahydrofuran unter Kühlung so zugegeben, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches bei ca. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ lag.
- 10 Anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 Minuten bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$ nachgerührt und 6,24 g (60,04 mmol) Trimethylborat $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ zugegeben. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gebracht und mit 25 cm^3 Flusssäure (48 %ige wäßrige Lösung) versetzt und anschließend weitere 10 Stunden bei
- 15 Raumtemperatur gerührt.
- Im Anschluß daran wurden 15,0 g (192 mmol) Kaliumhydrogendifluorid zugegeben und weitere 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, durch Rühren über festem Kaliumcarbonat neutralisiert und mit wasserfreiem Magnesiumsulfat
- 20 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend abdestilliert und der so erhaltene Rückstand in einer möglichst geringen Menge Tetrahydrofuran gelöst. Durch Zugabe von Chloroform wurde dann ein Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und getrocknet wurde. Es wurden 6,30 g Kaliumpentafluorethyltrifluorborat in Form eines weißen Feststoffes
- 25 erhalten. Die Ausbeute betrug 52 %, bezogen auf das eingesetzte Tris(pentafluorethyl)phosphin.

Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{11}B - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die entsprechenden Signale stimmten mit den unter 5a

30 genannten Signalen überein.

Beispiel 6:

5 1,925 g (20,53 mmol) Lithiumtetrafluorborat, LiBF_4 wurden in 10 cm^3
trockennem Dimethylcarbonat gelöst. Unter Rühren wurde bei
Raumtemperatur eine Lösung aus 4,639 g (20,53 mmol)
Kaliumpentafluorethyltrifluorborat (C_2F_5) BF_3K in 19 cm^3 trockenem
Dimethylcarbonat hinzugegeben. Der weiße Niederschlag von KBF_4
10 wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bei verringertem Druck (1,3 Pa)
entfernt. Der Rückstand (5,525 g, Ausbeute: 95 %) bestand aus
Lithiumpentafluorethyltrifluorborat als Komplex mit Dimethylcarbonat (1:1)
(C_2F_5) $\text{BF}_3\text{Li} \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$.

15 Die Struktur wurde durch die ^{19}F -, ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren bestätigt.

^1H -NMR-Spektrum, δ , ppm

(Lösungsmittel: Acetonitril- d_3 , Referenz: TMS):

3,74 s, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$.

20

^{11}B -NMR-Spektrum, δ , ppm

(Lösungsmittel: Acetonitril- d_3 , Referenz: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -extern)

-0,1 tq; $J^1_{\text{B,F}} = 40,4 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{B,F}} = 19,9 \text{ Hz}$.

25

^{19}F -NMR-Spektrum, δ , ppm

(Lösungsmittel: Acetonitril- d_3 , Referenz: CCl_3F –intern)

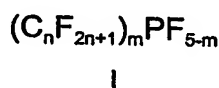
-83,27 q (CF_3); -136,14 q (CF_2); -154,03 q (BF_3); $J^1_{\text{B,F}} = 41,2 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{B,F}} = 19,9 \text{ Hz}$; $J^4_{\text{F,F}} = 4,9 \text{ Hz}$.

30

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen, dadurch gekennzeichnet, daß es zumindest die Umsetzung wenigstens eines Fluor(perfluoralkyl)phosphorans mit wenigstens einem Hydrid-Ionen-Donator umfaßt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluor(perfluoralkyl)phosphoran eine Verbindung der allgemeinen Formel I



eingesetzt wird, worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$ und m jeweils gleich 1, 2 oder 3 bedeutet, eingesetzt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluor(perfluoralkyl)phosphoran eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran, Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran und Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran eingesetzt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion ohne Reaktionsmedium durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrid-Ionen-Donator eine Verbindung

ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrosilanen, Alkylhydrosilanen, Metallhydriden, Borhydriden und Hydroboraten ist.

- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylhydrosilan Triethylsilan oder Tripropylsilan ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Borhydrid Natriumborhydrid ist.
- 10 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrid-Ionen-Donator äquimolar oder im Überschuß, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Fluor(perfluoralkyl)phosphoran, eingesetzt wird.
- 15 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß während der Umsetzung unter Rückfluß erhitzt wird.
- 20 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Umsetzung 0,5 bis 20 Stunden, vorzugsweise 1 bis 15 Stunden beträgt.
- 25 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das/die Perfluoralkylphosphin(e) durch Destillation, vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre, gegebenenfalls unter vermindertem Druck gereinigt wird/werden.
- 30 12. Verwendung wenigstens eines Tris(perfluoralkyl)phosphins zur Perfluoralkylierung chemischer Substrate.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Perfluoralkylierung in Gegenwart einer Base durchgeführt wird.

5

14. Verwendung gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate organische Verbindungen, vorzugsweise dreifach koordinierte Organoborverbindungen und/oder Carbonyl-Gruppen-haltige organische Verbindungen eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F9/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KAMPA J J: "The synthesis of tris(perfluoroalkyl) phosphanes" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 34, no. 11, 1995, pages 1241-1244, XP002125737 ISSN: 0570-0833 cited in the application the whole document	1-11
A	US 4 701 569 A (TORDEUX MARC ET AL) 20 October 1987 (1987-10-20) the whole document	12-14
A	US 6 096 926 A (ROQUES NICOLAS ET AL) 1 August 2000 (2000-08-01) the whole document	12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2003

Date of mailing of the international search report

23/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, J-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02739

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	FR 2 827 285 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 January 2003 (2003-01-17) the whole document -----	12-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/02739

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/02739

Further information

PCT/ISA/ 210

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-11

Claims 1-10 relate to a method of preparing perfluoroalkyl phosphines.

2. Claims 12-14

Claims 12-14 relate to the use of a tris(perfluoroalkyl)phosphine for perfluoroalkylation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02739

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4701569	A	20-10-1987	FR 2582298 A1	28-11-1986
			AT 55763 T	15-09-1990
			CA 1264757 A1	23-01-1990
			DE 3673577 D1	27-09-1990
			EP 0206950 A1	30-12-1986
			JP 1013694 B	07-03-1989
			JP 1532611 C	24-11-1989
			JP 62005926 A	12-01-1987
US 6096926	A	01-08-2000	FR 2741618 A1	30-05-1997
			AT 225761 T	15-10-2002
			AU 7699196 A	11-06-1997
			DE 69624256 D1	14-11-2002
			DK 863857 T3	04-11-2002
			EP 0863857 A1	16-09-1998
			ES 2180811 T3	16-02-2003
			WO 9719038 A1	29-05-1997
			JP 2000500480 T	18-01-2000
			US 6355849 B1	12-03-2002
			HU 9904330 A2	28-04-2000
FR 2827285	A	17-01-2003	FR 2827285 A1	17-01-2003
			WO 03011844 A2	13-02-2003

PCT/EP 03/02739

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02739

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	FR 2 827 285 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17. Januar 2003 (2003-01-17) das ganze Dokument -----	12-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02739

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-11

Ansprüche 1-10 beziehen sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinen.

2. Ansprüche: 12-14

Ansprüche 12-14 beziehen sich auf die Verwendung eines Tris(perfluoralkyl)phosphins zur Perfluoralkylierung.

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02739

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4701569	A	20-10-1987	FR 2582298 A1	28-11-1986
			AT 55763 T	15-09-1990
			CA 1264757 A1	23-01-1990
			DE 3673577 D1	27-09-1990
			EP 0206950 A1	30-12-1986
			JP 1013694 B	07-03-1989
			JP 1532611 C	24-11-1989
			JP 62005926 A	12-01-1987
US 6096926	A	01-08-2000	FR 2741618 A1	30-05-1997
			AT 225761 T	15-10-2002
			AU 7699196 A	11-06-1997
			DE 69624256 D1	14-11-2002
			DK 863857 T3	04-11-2002
			EP 0863857 A1	16-09-1998
			ES 2180811 T3	16-02-2003
			WO 9719038 A1	29-05-1997
			JP 2000500480 T	18-01-2000
			US 6355849 B1	12-03-2002
			HU 9904330 A2	28-04-2000
FR 2827285	A	17-01-2003	FR 2827285 A1	17-01-2003
			WO 03011844 A2	13-02-2003